

* NOTICES *

JP 10-231403 A

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to an aromatic vinyl system resin constituent. The aromatic vinyl system resin constituent of this invention can be used for various mold goods, such as household articles, a toy, wrapping, a sheet and a film, electric appliances, parts for automobiles, and an electron, electrical machinery and apparatus parts.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the melting fluidity is well excellent in fabricating-operation nature, although the aromatic vinyl system resin has been essentially used widely in various fields, such as household articles, electric appliances, and a toy, improvement in a mechanical property is called for in recent years with increase of a fabricating-operation article with enlargement and the thinning of a cast, and the still more complicated configuration. In order to fill such a demand, molecular weight of an aromatic vinyl system resin is enlarged, intensity is raised, and the mechanical property is raised.

[0003] However, if molecular weight of an aromatic vinyl system resin is enlarged, a melting fluidity will fall. Then, various means to improve the melting fluidity of the aromatic vinyl system resin which carried out macromolecule quantification have been considered.

[0004] For example, addition of a plasticizer is also one of them. However, if a plasticizer is added, although a melting fluidity will improve, intensity and rigidity will fall. Moreover, the method of improving a melting fluidity, without reducing intensity, rigidity, etc. is proposed by adding terpene system resins, those hydrides (JP,4-370131,A), petroleum resins and coumarone-indene resin, or those hydrides (JP,6-263943,A, JP,8-59928,A). However, heating stability is inadequate when these resins are used.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Without reducing intensity and rigidity, this invention improves a melting fluidity and aims at offering the aromatic vinyl system resin constituent which was moreover excellent in heating stability.

[0006]

[Means for Solving the Problem] The constituent which carried out melting mixture of the hydride of specific C9 system petroleum resin shown in an aromatic vinyl system resin below finds out agreeing for the aforementioned purpose, and this invention persons came to complete this invention, as a result of repeating examination wholeheartedly that the aforementioned technical problem should be solved.

[0007] That is, it is related with the aromatic vinyl system resin constituent characterized by containing the hydride (B) of C9 system petroleum resin obtained by carrying out the polymerization of the C9 fraction in which this invention contains vinyltoluene 50% of the weight or more, and contains an indene at 20 or less % of the weight of a rate as an aromatic vinyl system resin (A) and a polymerization nature monomer.

[0008]

[Embodiments of the Invention] As an aromatic vinyl system resin (A) used by this invention The

homopolymer which consists of a kind of aromatic vinyl compound, the copolymer which combined two or more sorts of aromatic vinyl compounds, What is the copolymer of an aromatic vinyl compound and other polymerization nature monomers, and contains an aromatic vinyl compound 50% of the weight or more, That which denaturalized the polymer of an aromatic vinyl compound by the homopolymer of conjugated-diene system compounds, such as a butadiene, an isoprene, and a chloroprene That which denaturalized the polymer of an aromatic vinyl compound by the copolymer with a conjugated-diene system compound, an unsaturation nitril compound, or an aromatic vinyl compound, the thing which denaturalized the polymer of an aromatic vinyl compound of various kinds of rubber components, such as natural rubber, further are mentioned. It is desirable to use the resin which makes a principal component the polymer which consists only of an aromatic vinyl compound, and the rubber strengthening aromatic vinyl system resin which carried out the graft copolymerization of the rubber component to the aromatic vinyl compound according to an emulsion polymerization, a suspension polymerization, a bulk polymerization, and solution polymerization under existence of a rubber component in this invention from the point of excelling in a melting fluidity and heating stability also in these.

[0009] As an aromatic vinyl compound used for the various above-mentioned polymerizations, styrene, vinyltoluene, an alpha methyl styrene, an alpha-methyl-p-methyl styrene, ethyl styrene, isobutyl styrene, t-butyl styrene, a bromostyrene, chloro styrene, an indene, etc. are mentioned. The point that a melting fluidity is excellent especially to styrene is desirable.

[0010] moreover, as a polymerization nature monomer of others which carry out copolymerization to the above-mentioned aromatic vinyl compound Acrylic acid; (meta) A methyl acrylate, an ethyl acrylate (meta), (Meta) Vinyl cyanide compounds [, such as acrylic-acid (meta) alkyl ester; (meta) acrylonitrile,], such as a butyl acrylate and isobutyl acrylate (meta); An itaconic acid, (Meta) Polymerization nature unsaturated fatty acid; N-methyl maleimide, such as a maleic acid, a fumaric acid, a crotonic acid, and cinnamic acid, N-ethylmaleimide, N-butylmaleimide, N-octyl maleimide, N-isopropylmaleimide, N-phenyl maleimide, N-p-BUOMO phenyl maleimide, Maleimide, such as N-o-crawl phenyl maleimide and N-cyclohexyl maleimide; A maleic anhydride, Unsaturation carvone acid-anhydrides [, such as itaconic acid anhydride,]; epoxy-group content unsaturated-compounds [, such as allyl glycidyl ether,]; -- amino-group content unsaturated-compounds [, such as an allylamine,]; -- acrylamide system compound; -- hydroxyl-group content unsaturated compounds, such as 2-hydroxyethyl-acrylate, etc. are mentioned The point (meta) whose thermal resistance improves also in these to acrylic-acid alkyl ester is desirable.

[0011] As a gum polymer used for the above-mentioned rubber strengthening aromatic vinyl system resin For example, natural rubber (NR), acrylonitrile-butadiene rubber (NBR), A styrene butadiene rubber (SBR), a polybutadiene rubber (BR), Polyisoprene rubber (IR), chloroprene rubber (CR), isobutylene isoprene rubber (IIR), ethylene-propylene-nonconjugated diene rubber (EPDM) and an acrylic rubber (ACM --) ANM, chlorinated-polyethylene rubber, (CSR), a fluororubber (FKM), Silicone rubber (Q) polyurethane rubber (AU, EU), a polysulfide rubber (T), epichlorohydrin rubber (CO, ECO), chlorosulfonated polyethylene (CMS), polynorbornene rubber, and/or those vulcanization-ized polymeric materials are mentioned. Also in these, from the point whose shock resistance improves, a polybutadiene rubber (BR), acrylonitrile-butadiene rubber (NBR), a styrene butadiene rubber (SBR), and ethylene-propylene-nonconjugated diene rubber (EPDM) are desirable, and especially a polybutadiene rubber (BR) is desirable.

[0012] Although especially the number average molecular weight of an aromatic vinyl system resin (A) is not limited, 100000-600000 are usually desirable and 500000 is more desirable as 150000 and an upper limit as a minimum. If molecular weight is smaller than this range, even if it will blend the hydride (B) of C9 system petroleum resin of this invention, when the improvement effect of a melting fluidity is small and is larger than this range, the inclination for the fabricating-operation nature of the aromatic vinyl system resin (A) itself to become bad has it. [of molecular weight] In addition, the aromatic vinyl system resin (A) of this invention can usually be obtained according to a suspension polymerization, well-known method, i.e., emulsion polymerization, a bulk polymerization, and solution

polymerization.

[0013] The hydride (B) of C9 system petroleum resin used in this invention means the hydride of C9 system petroleum resin obtained by carrying out the polymerization of the C9 fraction which contains vinyltoluene 50% of the weight or more, and contains an indene at 20 or less % of the weight of a rate as a polymerization nature monomer.

[0014] usually, in C9 fraction obtained by carrying out cracking, naphtha Vinyltoluene and indenenes are contained about 40% of the weight as a polymerization nature monomer, respectively. Although the compound of about remaining 20% of the weight of styrene, an alpha methyl styrene, and other high-boiling points etc. is included, in this invention By distilling such C9 general fraction, the indenenes in C9 fraction, the compound of a high-boiling point, etc. are removed, and the vinyltoluene content in a polymerization nature monomer uses C9 fraction prepared so that the content of an indene might become 20 or less % of the weight at 50 % of the weight or more. Preferably, it is 60 % of the weight or more more preferably 55% of the weight or more, it is so good that many, and the content of an indene is 10 or less % of the weight more preferably, and it is preferably good [few vinyltoluene contents] so that there are 15 or less % of the weight. When the content of the vinyltoluene in a polymerization nature monomer is less than 50 % of the weight, or when the content of an indene exceeds 20 % of the weight, even if it mixes the hydride (B) of C9 system petroleum resin obtained to an aromatic vinyl system resin (A), the heating stability of an aromatic vinyl system resin constituent cannot be satisfied.

[0015] Moreover, usually, as for the hydride (B) of C9 system petroleum resin of this invention, what hydrogenated 5 - 100% of the ring is desirable, and what hydrogenated 98% of the ring as an upper limit is more desirable [a hydride] 10% of a ring as a minimum. The rate of hydrogenation of the residual rate of the ring in a resin of a ring increases at less than 5%, and when an aromatic vinyl system resin constituent is exposed to an elevated temperature, it is easy to start thermal degradation. In addition, if at least 5% of the ring is hydrogenated, generally the olefin nature double bond of the hydride (B) of the C9 system petroleum resin concerned is hydrogenated completely.

[0016] Manufacture of such a hydride (B) of C9 system petroleum resin is performed by hydrogenating the C9 system petroleum resin concerned by the common practice already known under existence of a hydrogenation catalyst, after carrying out the polymerization of the C9 fraction containing the polymerization nature monomer of the aforementioned specific composition according to the usual cationic polymerization and manufacturing C9 system petroleum resin.

[0017] As a hydrogenation catalyst, various kinds of things, such as metallic compounds, such as metals, such as nickel, palladium, platinum, cobalt, a rhodium, a ruthenium, and molybdenum, or these oxides, and a sulfide, can be used. You may support and use this hydrogenation catalyst for support, such as an alumina with a big surface area, a silica, the diatom earth, carbon, and a titania, by porosity. It is desirable to use a nickel-diatom earth catalyst from a viewpoint of cost also in these catalysts in this invention. The amount of the catalyst used is 0.1 - 3 % of the weight preferably about 0.1 to 20% of the weight to C9 system petroleum resin which is a raw material.

[0018] The conditions of a hydrogenation reaction should just adjust suitably the rate of hydrogenation of the hydride (B) of C9 system petroleum resin so that it may enter in a predetermined enclosure. Usually, the hydrogen pressure force is 10 - 300 kg/cm². A grade is desirable and they are 200 kg/cm² as 30 kg/cm² and an upper limit as a minimum. It is more desirable. About 150-330 degrees C of reaction temperature are desirable, and its 310 degrees C are more desirable as 200 degrees C and an upper limit as a minimum. Hydrogen pressure force is 10 kg/cm². When not filling, or when reaction temperature does not fulfill 150 degrees C, hydrogenation cannot progress easily and hydrogen pressure force is 300 kg/cm². When exceeding, or when reaction temperature exceeds 330 degrees C, there is an inclination for the decomposition reaction of a resin to become easy to occur and for the fall of softening temperature and yield to fall. Moreover, about 0.5 - 10 hours of reaction time are usually desirable, and it is more desirable as an upper limit as a minimum for 2 hours. [of 7 hours]

[0019] In addition, although the case where a batch process was adopted as a reaction form about the amount used and reaction time of a catalyst was explained, reaction form is not limited to a batch process and can also adopt circulation formulas (a fixed-bed formula, fluidized bed, etc.) as a reaction

form. Moreover, the hydrogenation reaction concerned can be performed in the state where fused C9 system petroleum resin or it dissolved in the solvent. A cyclohexane, n-hexane, n-heptane, a decalin, etc. are raised as a solvent.

[0020] In this way, the softening temperature of the hydride (B) of C9 system petroleum resin of the obtained this invention has desirable about 70-180 degrees C, and its 160 degrees C are more desirable as 100 degrees C and an upper limit as a minimum. When softening temperature exceeds 180 degrees C, melt viscosity becomes high and cannot improve the melting fluidity of the aromatic vinyl system resin constituent obtained fully easily. On the other hand, when softening temperature is less than 80 degrees C, it is inadequate in respect of the rigidity of an aromatic vinyl system resin constituent etc. Moreover, although especially the molecular weight of the hydride (B) of C9 system petroleum resin is not limited, generally a with a number average molecular weight of about 500 to 10000 thing is desirable.

[0021] The aromatic vinyl system resin constituent of this invention comes to contain the hydride (B) of an aromatic vinyl system resin (A) and C9 system petroleum resin, the amount of the hydride (B) used of this C9 system petroleum resin usually has desirable 0.1 - 30 weight section to the aromatic vinyl system (resin A) 100 weight section, and its 25 weight sections are more desirable as the 0.5 weight section and an upper limit as a minimum. In under the 0.1 weight section, if the addition of the hydride (B) of C9 system petroleum resin cannot improve the melting fluidity of an aromatic vinyl system resin constituent fully easily and exceeds 30 weight sections on the other hand, it is not desirable in respect of performances of an aromatic vinyl system resin constituent, such as rigidity.

[0022] Especially the method of adding the hydride (B) of C9 system petroleum resin is not restricted to an aromatic vinyl system resin (A). for example Others [method / of carrying out melting mixture of the hydride (B) of an aromatic vinyl system resin (A) and C9 system petroleum resin], The method of carrying out the polymerization of the aromatic vinyl system compound, after dissolving the hydride (B) of C9 system petroleum resin in the aromatic vinyl system compound used for an aromatic vinyl system resin (A), After the polymerization in the middle of the polymerization of the aromatic vinyl system compound used for an aromatic vinyl system resin (A) is completed, the method of dissolving the hydride (B) of C9 system petroleum resin in melting or a solvent, and mixing etc. is raised. Moreover, the hydride (B) of an aromatic vinyl system resin (A) and C9 system petroleum resin can be mixed, and it can also knead with an extruder or a making machine.

[0023] Moreover, to the aromatic vinyl system resin constituent of this invention, C5 / C9 system petroleum resin which is conventionally used as a fluid modifier and which copolymerized C9 system petroleum resin which carried out the cationic polymerization of the C9 fraction obtained by carrying out cracking of the naphtha, and C5 fraction and C9 fraction obtained according to cracking of naphtha, coumarone-indene resin, terpene-styrene resin, etc. can also add these hydrides in the range which does not check the purpose of this invention. Especially it is the hydride which hydrogenated 80% or more of the ring of C9 system petroleum resin, and since a thing (C) with a softening temperature of 125-160 degrees C can make easy kneading of the hydride (B) of an aromatic vinyl system resin (A) and C9 system petroleum resin, it is desirable. In addition, the sum total weight of the hydride (B) of C9 system petroleum resin of the fluid modifier and this invention concerned usually uses the fluid modifier used from the aforementioned former to the aromatic vinyl system (resin A) 100 weight section in the range which does not exceed 30 weight sections. It is desirable that the content which makes a composition unit especially the vinyltoluene contained in the mixture of the hydride (B) of C9 system petroleum resin of a fluid modifier and this invention considers as the range with which the content which makes an indene a composition unit 50% of the weight or more fills 20 or less % of the weight.

[0024] Furthermore, to the aromatic vinyl system resin constituent of this invention, various kinds of additives well-known in addition to the above-mentioned component, for example, stearin acid, behenic acid, those metal salts (calcium, magnesium, zinc, etc.), ethylene screw octadecanamide, etc. can also be added. Moreover, a coloring agent, an antioxidant, an antistatic agent, etc. can be added. Moreover, thermoplastic elastomer, such as a styrene-butadiene block copolymer, can also be added in the range which does not check the purpose of this invention.

[0025]

[Effect of the Invention] According to this invention, an aromatic vinyl system resin constituent with the feature which was excellent in a melting fluidity, intensity, and rigidity, and was excellent in heating stability can be offered.

[0026]

[Example] Hereafter, although an example and the example of comparison explain this invention still more concretely, this invention is not limited to these. In addition, each of "sections" in each example and "%s" is weight criteria.

[0027] The example 1 (manufacture of the hydride (B) of C9 system petroleum resin) of manufacture By distilling C9 usual fraction (polymerization nature monomer composition : vinyltoluene 37% and indene 35%, other 28%) obtained by cracking of naphtha, the cationic polymerization of the refining C9 fraction (polymerization nature monomer composition : vinyltoluene 58% and indene 9%, other 33%) which decreased the high-boiling point component was carried out, and C9 system petroleum resin (softening temperature of 115 degrees C, number average molecular weight 800) was obtained. The C9 system petroleum-resin 100 section and the nickel diatom earth catalyst (product made from "N-113" JGC Chemistry) 1.0 section which were obtained were taught to the autoclave, and the hydrogenation reaction was performed to the bottom of 200kg [/cm] hydrogen pressure 2, the reaction temperature of 270 degrees C, and the conditions of reaction-time 5 hours. The obtained resin was dissolved in the cyclohexane 300 section after the reaction end, and filtration removed the catalyst. Then, the filtrate and antioxidant ("IRUGA NOx 1010", Ciba-Geigy Japan make) 0.35 section is put into the separable flask of 1l. ** with which an impeller, the reflux capacitor, the thermometer, the thermoregulator, and the pressure display meter were attached, and it is 200 degrees C and 20torr. A temperature up and reduced pressure of were done gradually, the solvent was removed, and the hydride (B1) 98 section of C9 system petroleum resin of the quantity average molecular weight 840, the softening temperature of 115 degrees C, and 70% of rates of hydrogenation of a ring was obtained.

[0028] The example 2 (manufacture of the hydride (B) of C9 system petroleum resin) of manufacture In the example 1 of manufacture, hydrogenation conditions were changed as refining C9 fraction of the same composition as the example 1 of manufacture was further shown in Table 1 as a C9 system petroleum resin using the thing of the softening temperature of 100 degrees C obtained by carrying out cationic polymerization, and number average molecular weight 720, and also the hydride (B-2) of C9 system petroleum resin was manufactured like the example 1 of manufacture.

[0029] The example 3 (manufacture of the hydride (B) of C9 system petroleum resin) of manufacture In the example 1 of manufacture, the thing of the softening temperature of 100 degrees C obtained as a C9 system petroleum resin by carrying out the cationic polymerization of the refining C9 fraction (polymerization nature monomer composition : vinyltoluene 55% and indene 15%, other 30%) and number average molecular weight 700 was used, and also the hydride (B3) of C9 system petroleum resin was manufactured like the example 1 of manufacture.

[0030] The reaction condition of the examples 1-3 of manufacture, the hydride (B1) of the obtained special C9 system petroleum resin - (B3) a character are shown in Table 1. in addition, the hydrogen pressure force -- which example of manufacture -- also setting -- 200 kg/cm² it is . Moreover, the rate of ring hydrogenation was computed by measuring a proton nuclear-magnetic-resonance spectrum (1 H-NMR). that is, the heavy hydrogen substitution chloroform (CDCl₃) solution of this concentration of the hydride (B) of C9 system petroleum resin which is a raw material resin, and obtained C9 system petroleum resin is created -- 1 H-NMR was measured and it computed based on the following formulas from H-spectrum area of the ring which appears near 7 ppm

Rate = of ring hydrogenation { 1 - (spectrum area of C9 system petroleum resin which are spectrum area / raw material resin of hydride (B) of C9 system petroleum resin) } x 100 (%)

Moreover, softening temperature is JIS. It was based on the ring and ball method of K2531.

[0031]

[Table 1]

	水素化条件				C 9 系石油樹脂の水素化物 (B) の物性		
	触媒量 (%)	温度 (℃)	水素圧 (kg/cm ²)	時間	軟化点 (℃)	数平均 分子量	芳香環の 水素化率 (%)
製造例 1	1.0	270	200	5	115	840	70
製造例 2	0.8	270	200	5	99	760	73
製造例 3	0.8	270	200	5	100	750	75

[0032] As an example 1 aromatic vinyl system resin (A). After carrying out churning mixture of the hydride (B1) 10 section of C9 system petroleum resin obtained in the above-mentioned example 1 of manufacture by the polystyrene (number average molecular weight 250000) 90 weight section to be used in dryblend, using the biaxial extrusion briquetting machine (tradename PLABOR BT-30L, made in Plastics Engineering Lab), melting mixture was carried out under the temperature of 200 degrees C, and the pellet was prepared using the pelletizer.

[0033] In example 2 example 1, the hydride (B1) of C9 system petroleum resin obtained in the example 1 of manufacture was replaced with the hydride (B-2) of C9 system petroleum resin obtained in the example 2 of manufacture, and also the pellet was prepared like the example 1.

[0034] In example 3 example 1, the hydride (B1) of C9 system petroleum resin obtained in the example 1 of manufacture was replaced with the hydride (B3) of C9 system petroleum resin obtained in the example 3 of manufacture, and also the pellet was prepared like the example 1.

[0035] Set in the example 4 example 1. The amount of the hydride (B1) used of C9 system petroleum resin obtained in the example 1 of manufacture is changed into the nine sections. The hydride of C9 system petroleum resin of further marketing "ARUKON P-140" (polymerization nature monomer composition (the 40% of the amounts of vinyltoluene, indene 40%, other 20%)) The pellet was prepared like the example 1 except having carried out the dryblend of the softening temperature of 140 degrees C, number average molecular weight 1100, 95% of rates of hydrogenation of a ring, and the 1 made from Arakawa Chemical industry section.

[0036] In example of comparison 1 example 1, the hydride (B1) of C9 system petroleum resin obtained in the example 1 of manufacture was replaced with C9 system petroleum resin (polymerization nature monomer composition (vinyltoluene 55% and indene 15%, other 30%), softening temperature of 100 degrees C, number average molecular weight 700), and also the pellet was prepared like the example 1.

[0037] Set in the example of comparison 2 example 1. The hydride (B1) of C9 system petroleum resin obtained in the example 1 of manufacture was replaced with the "neo polymer 100" (polymerization nature monomer composition (40% of the amounts of vinyltoluene, indene 40%, other 20%), softening temperature of 100 degrees C, number average molecular weight 600, product made from Nippon Oil Chemistry) which is commercial C9 system petroleum resin, and also the pellet was prepared like the example 1.

[0038] Set in the example of comparison 3 example 1. The hydride (B1) of C9 system petroleum resin obtained in the example 1 of manufacture was replaced with "ARUKON M-100" (polymerization nature monomer composition (40% of the amounts of vinyltoluene, indene 40%, other 20%), softening temperature of 100 degrees C, number average molecular weight 700, 70% of rates of hydrogenation of a ring, product made from Arakawa Chemical industry) which is the hydride of commercial C9 system petroleum resin, and also the pellet was prepared like the example 1.

[0039] In example of comparison 4 example 1, the hydride (B1) of C9 system petroleum resin obtained in the example 1 of manufacture was replaced with "chestnut ARON M-105" (softening temperature of 105 degrees C, number average molecular weight 810, Yasuhara Chemical make) which is a commercial hydrogenation terpene resin, and also the pellet was prepared like the example 1.

[0040] In example of comparison 5 example 1, the pellet was prepared like the example 1 except having not added the hydrogenation aromatic system hydrocarbon resin (a) used as a hydride (B) of an aromatic system hydrocarbon resin.

[0041] (Performance evaluation) In the above, each example, and the example of comparison, the test method of following the (1) - (5) estimated the pellet of the aromatic vinyl system resin constituent produced by the knockout briquetting machine, respectively. A result is shown in Table 2.

[0042] (1) Fluid measurement examination (spiral-flow measurement)

An injection molding machine (tradename JSW-J75E II P, Japan Steel Works, Ltd. make) is used for the above-mentioned pellet, and it is injection-pressure 50 kgf/cm². It measured under the constant pressure (injection). the used metal mold -- the depth of 10mm, and passage -- thick -- the 2mm Archimedes type spiral-flow measurement -- public funds -- it is type and measured in the die temperature of 40 degrees C, and the resin temperature of 200 degrees C

[0043] (2) Impact-strength examination (Izod impact test)

An injection molding machine (tradename JSW-J75E II P, Japan Steel Works, Ltd. make) is used for the above-mentioned pellet, and it is JIS. The No. 2 A (width of face of 6.4mm) test piece specified to K7110 (the Izod shock test method of a rigid plastic) is produced, and it is JIS. It measured according to the test method specified to K7110 (the Izod shock test method of a rigid plastic).

[0044] (3) Use an injection molding machine (tradename JSW-J75E II P, Japan Steel Works, Ltd. make) for the tensile-strength test above-mentioned pellet, and it is JIS. The No. 1 type test piece specified to K7113 (hauling test method of plastics) is produced, and it is JIS. It measured according to the test method specified to K7113 (hauling test method of plastics).

[0045] (4) The test piece of the tabular of = (length x width-of-face x thickness) (50mmx50mmx2mm) was produced for the color tone and the compatible sex-test above-mentioned pellet using the injection molding machine (tradename JSW-J75E II P, Japan Steel Works, Ltd. make), and a color tone and transparency were visually measured on the following criteria.

(Color tone)

O :colorlessness **:light yellow x : yellow - brown (compatibility)

O :transparence **:partial transparence x : opaque. [0046] (5) The test piece of the tabular of = (length * width-of-face * thickness) (50mmx50mmx2mm) was produced for the heating stability-test above-mentioned pellet using the injection molding machine (tradename JSW-J75E II, Japan Steel Works, Ltd. make), and this test piece was left under 200-degree C conditions in the dryer (tradename FC-610, Advantech make) of the ** style for 2 hours. A color difference meter (SZII-sigma 80, TYPEIII, product made from Nippon Denshoku Industry) is used for the degree of the coloring before leaving this test piece in the dryer of the ** style, after leaving it, and it is JIS. Z According to 6.3.2II(s) of 8722, the stimulus value Y and a chromaticity coordinate x, and y were measured.

[0047]

[Table 2]

	スハイルプロ -測定 (Cm)	アイソット 衝撃強度 (KJ/m ²)	引張り 強度 (kg/m ²)	相 容 性	色 調	加熱安定性			
						放置前		放置後	
						Y 値	x y	Y 値	x y
実施例 1	17.2	0.82	236	○	○	78.5	0.310 0.316	75.1	0.342 0.351
実施例 2	17.1	0.78	228	○	○	78.7	0.312 0.317	75.4	0.346 0.366
実施例 3	17.4	0.83	217	○	○	77.1	0.314 0.318	74.6	0.340 0.353
実施例 4	17.2	0.85	229	○	○	74.9	0.313 0.320	71.8	0.351 0.368
比較例 1	17.0	0.82	223	○	×	42.8	0.412 0.424	22.9	0.524 0.418
比較例 2	17.3	0.80	221	○	×	37.5	0.461 0.460	18.6	0.527 0.418
比較例 3	17.2	0.79	209	○	△	74.6	0.346 0.362	54.1	0.406 0.413
比較例 4	16.8	0.82	211	○	△	75.2	0.351 0.378	52.7	0.414 0.435
比較例 5	15.3	0.88	225	—	○	82.8	0.310 0.316	79.7	0.328 0.344

[0048] From Table 2, since the hydride (B) of specific C9 system petroleum resin is used for the aromatic vinyl system resin constituent of examples 1-3, compared with the aromatic vinyl system resin constituent of the examples 1-5 of comparison, it excels in heating stability, and it is admitted that the balance of a melting fluidity, a strength property, etc. is also good.

[Translation done.]

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10231403 A**

(43) Date of publication of application: **02 . 09 . 98**

(51) Int. Cl.

C08L 25/04
C08L 57/02

(21) Application number: **09052485**

(22) Date of filing: **19 . 02 . 97**

(71) Applicant: **ARAKAWA CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **OGASAWARA TAKASHI**
OKAZAKI TAKUMI

(54) AROMATIC VINYL RESIN COMPOSITION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition excellent in melt flowability and useful for obtaining a molding (e.g. sundry) excellent in strengths, rigidity and heat stability by mixing an aromatic vinyl resin with a product of hydrogenation of a 9C petroleum resin obtained by polymerizing a 9C fraction containing a specified amount of vinyltoluene and a specified amount of indene.

SOLUTION: This composition comprises desirably 10

pts.wt. aromatic resin desirably having a number-average molecular weight of 100,000-600,000 and desirably 0.1-30 pts.wt. product prepared by hydrogenating desirably 5-100%, more desirably 10-98% of the aromatic rings of a 9C petroleum resin obtained by polymerizing a 9C fraction containing at least 50wt.%, desirably at least 55wt.%, more desirably at least 60wt.% vinyltoluene and at most 20wt.%, desirably at most 15wt.%, more desirably at most 10wt.% indene as polymerizable monomers and desirably having a number-average molecular weight of 500-10,000.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

文献1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 0 - 2 3 1 4 0 3

(43) 公開日 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 9 月 2 日

(51) Int. Cl.

C08L 25/04

57/02

識別記号

庁内整理番号

F I

C08L 25/04

57/02

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平 9 - 5 2 4 8 5

(22) 出願日 平成 9 年 (1 9 9 7) 2 月 1 9 日

(71) 出願人 0 0 0 1 6 8 4 1 4

荒川化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区平野町 1 丁目 3 番 7 号

(72) 発明者 小笠原 貴士

大阪市鶴見区鶴見 1 丁目 1 番 9 号荒川化学
工業株式会社研究所内

(72) 発明者 岡崎 巧

大阪市鶴見区鶴見 1 丁目 1 番 9 号荒川化学
工業株式会社研究所内

(54) 【発明の名称】 芳香族ビニル系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 強度、剛性を低下させることなく、熔融流動性を改善し、しかも加熱安定性に優れた芳香族ビニル系樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 芳香族ビニル系樹脂 (A)、および重合性モノマーとしてビニルトルエンを 5 0 重量%以上、インデンを 2 0 重量%以下の割合で含有する C 9 留分を重合して得られる C 9 系石油樹脂の水素化物 (B) を含有することを特徴とする芳香族ビニル系樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 芳香族ビニル系樹脂 (A)、および重合性モノマーとしてビニルトルエンを 50 重量%以上、インデンを 20 重量%以下の割合で含有する C9 留分を重合して得られる C9 系石油樹脂の水素化物 (B) を含有することを特徴とする芳香族ビニル系樹脂組成物。

【請求項 2】 C9 系石油樹脂の水素化物 (B) が、C9 系石油樹脂の芳香環の 5~100% を水素化したものである請求項 1 記載の芳香族ビニル系樹脂組成物。

【請求項 3】 芳香族ビニル系樹脂 (A) の数平均分子量が 100000~600000、C9 系石油樹脂の水素化物 (B) の数平均分子量が 500~10000 である請求項 1 または 2 に記載の芳香族ビニル系樹脂組成物。

【請求項 4】 芳香族ビニル系樹脂 (A) 100 重量部に対する C9 系石油樹脂の水素化物 (B) の添加量が 0.1~30 重量部である請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の芳香族ビニル系樹脂組成物。

【請求項 5】 芳香族ビニル系樹脂 (A) および C9 系石油樹脂の水素化物 (B) に加え、さらに C9 系石油樹脂の芳香環の 80% 以上を水素化した水素化物であつて、軟化点 125~160℃ のもの (C) を含有する請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の芳香族ビニル系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、芳香族ビニル系樹脂組成物に関する。本発明の芳香族ビニル系樹脂組成物は家庭用品、玩具、包装材料、シートやフィルム、電化製品、自動車用部品、電子・電気機器部品等の各種成形品に使用することができる。

【0002】

【従来の技術】 芳香族ビニル系樹脂は、本来的には熔融流動性がよく成形加工性に優れているため、家庭用品、電化製品、玩具等の様々な分野で広く用いられてきたが、近年、成型品の大型化や薄肉化、さらには複雑な形状を持った成形加工品の増大に伴い、機械的特性の向上が求められている。こうした要求を満たすために、芳香族ビニル系樹脂の分子量を大きくして強度を高め、機械的特性を向上させている。

【0003】 しかし、芳香族ビニル系樹脂の分子量を大きくすると熔融流動性が低下する。そこで、高分子量化した芳香族ビニル系樹脂の熔融流動性を改善する様々な手段が考えられてきた。

【0004】 例えば可塑剤の添加もその一つである。しかし、可塑剤を添加すれば熔融流動性は改善されるものの、強度、剛性が低下してしまう。また、テルペン系樹脂もしくはそれらの水素化物 (特開平 4-370131 号公報)、または石油樹脂やクマロン-インデン樹脂もしくはそれらの水素化物 (特開平 6-263943 号公

報、特開平 8-59928 号公報) を添加することにより、強度、剛性等を低下させずに熔融流動性を改善する方法が提案されている。しかし、これらの樹脂を使用した場合には、加熱安定性が不十分である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、強度、剛性を低下させることなく、熔融流動性を改善し、しかも加熱安定性に優れた芳香族ビニル系樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、芳香族ビニル系樹脂に、以下に示す特定の C9 系石油樹脂の水素化物を熔融混合した組成物が、前記目的に合致することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】 即ち、本発明は、芳香族ビニル系樹脂

(A)、および重合性モノマーとしてビニルトルエンを 50 重量%以上、インデンを 20 重量%以下の割合で含有する C9 留分を重合して得られる C9 系石油樹脂の水素化物 (B) を含有することを特徴とする芳香族ビニル系樹脂組成物に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】 本発明で使用する芳香族ビニル系樹脂 (A) としては、一種のみの芳香族ビニル化合物からなる単独重合体、二種以上の芳香族ビニル化合物を組み合わせた共重合体、芳香族ビニル化合物とその他の重合性モノマーとの共重合体であつて芳香族ビニル化合物を 50 重量%以上含むもの、芳香族ビニル化合物の重合体をブタジエン、イソプレン、クロロプレン等の共役ジエン系化合物の単独重合体で変性したもの、芳香族ビニル化合物の重合体を共役ジエン系化合物と不飽和ニトリル化合物または芳香族ビニル化合物との共重合体で変性したもの、さらには芳香族ビニル化合物の重合体を天然ゴムなどの各種のゴム成分で変性したもの等が挙げられる。本発明では、これらの中でも熔融流動性および加熱安定性に優れる点から、芳香族ビニル化合物のみからなる重合体を主成分とする樹脂、およびゴム成分の存在下で芳香族ビニル化合物とゴム成分を乳化重合、懸濁重合、塊状重合、溶液重合によりグラフト共重合させたゴム強化芳香族ビニル系樹脂を用いるのが好ましい。

【0009】 上記の各種重合に用いられる芳香族ビニル化合物としては、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、 α -メチル-p-メチルスチレン、エチルスチレン、イソブチルスチレン、t-ブチルスチレン、プロモスチレン、クロロスチレン、インデンなどが挙げられる。中でも熔融流動性が優れる点からスチレンが好ましい。

【0010】 また、上記の芳香族ビニル化合物と共重合させるその他の重合性モノマーとしては、(メタ)アクリル酸；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル

酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル類；(メタ)アクリロニトリル等のビニル・シアン化合物類；イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、桂皮酸等の重合性不飽和脂肪酸；N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-オクチルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-p-プロモフェニルマレイミド、N-o-クロルフェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド類；無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和カルボン酸無水物類；アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有不飽和化合物類；アリルアミン等のアミノ基含有不飽和化合物類；アクリルアミド系化合物；2-ヒドロキシエチル-アクリレート等の水酸基含有不飽和化合物などが挙げられる。これらの中でも耐熱性が向上する点から、(メタ)アクリル酸アルキルエステル類が好ましい。

【0011】上記ゴム強化芳香族ビニル系樹脂に用いられるゴム質重合体としては、例えば天然ゴム(NR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、ポリブタジエンゴム(BR)、イソブレンゴム(IR)、クロロブレンゴム(CR)、ブチルゴム(IIR)、エチレン-プロピレン-非共役ジエンゴム(EPDM)、アクリルゴム(ACM、ANM)、塩素化ポリエチレンゴム、(CSR)、フッ素ゴム(FKM)、シリコーンゴム(Q)ウレタンゴム(AU、EU)、多硫化ゴム(T)、エピクロルヒドリンゴム(CO、ECO)、クロロスルホン化ポリエチレン(CMS)、ノルボルネンゴムおよび/またはそれらの加硫化された高分子材料が挙げられる。これらの中でも耐衝撃性が向上する点から、ポリブタジエンゴム(BR)、アクリロニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、エチレン-プロピレン-非共役ジエンゴム(EPDM)が好ましく、特にポリブタジエンゴム(BR)が好ましい。

【0012】芳香族ビニル系樹脂(A)の数平均分子量は特に限定されるものではないが、通常100000~600000が好ましく、下限としては150000、上限としては500000がより好ましい。この範囲より分子量が小さいと、本発明のC9系石油樹脂の水素化物(B)を配合しても熔融流動性の向上効果は小さく、この範囲より分子量が大きいと芳香族ビニル系樹脂(A)自体の成形加工性が悪くなる傾向がある。なお、本発明の芳香族ビニル系樹脂(A)は、通常公知の方法すなわち乳化重合、懸濁重合、塊状重合、溶液重合により得ることができる。

【0013】本発明において用いるC9系石油樹脂の水素化物(B)とは、重合性モノマーとしてビニルトルエンを50重量%以上、インデンを20重量%以下の割合

で含有するC9留分を重合して得られるC9系石油樹脂の水素化物をいう。

【0014】通常、ナフサをクラッキングして得られるC9留分中には、重合性モノマーとしてビニルトルエン、インデン類をそれぞれ40重量%程度含有し、残り20重量%程度のスチレン、 α -メチルスチレン、その他高沸点の化合物等を含むが、本発明では、このような一般的なC9留分を蒸留することにより、C9留分中のインデン類や高沸点の化合物等を除去し、重合性モノマー中のビニルトルエン含有量が50重量%以上で、インデンの含有量が20重量%以下になるように調製したC9留分を用いる。ビニルトルエン含有量は、好ましくは55重量%以上、より好ましくは60重量%以上であり多い程よく、インデンの含有量は好ましくは15重量%以下、より好ましくは10重量%以下であり少ない程よい。重合性モノマー中におけるビニルトルエンの含有量が50重量%未満の場合またはインデンの含有量が20重量%を超える場合には、得られるC9系石油樹脂の水素化物(B)を、芳香族ビニル系樹脂(A)に混合しても芳香族ビニル系樹脂組成物の加熱安定性を満足できない。

【0015】また本発明のC9系石油樹脂の水素化物(B)は、通常、芳香環の5~100%を水素化したものが好ましく、下限としては芳香環の10%、上限としては芳香環の98%を水素化したものがより好ましい。芳香環の水素化率が5%未満では、樹脂中の芳香環の残存割合が多くなり、芳香族ビニル系樹脂組成物が高温にさらされたときに加熱劣化を起こし易い。なお、芳香環の少なくとも5%が水素化されていれば、一般的には当該C9系石油樹脂の水素化物(B)のオレフィン性二重結合は完全に水素化されている。

【0016】このようなC9系石油樹脂の水素化物(B)の製造は、前記特定組成の重合性モノマーを含有するC9留分を、通常のカチオン重合により重合してC9系石油樹脂を製造した後、当該C9系石油樹脂を水素化触媒の存在下に、既に知られている一般的な方法により水素化することにより行なう。

【0017】水素化触媒としては、ニッケル、パラジウム、白金、コバルト、ロジウム、ルテニウム、モリブデン等の金属又はこれらの酸化物、硫化物等の金属化合物等の各種のものを使用できる。かかる水素化触媒は多孔質で表面積の大きなアルミナ、シリカ、ケイソウ土、カーボン、チタニア等の担体に担持して使用してもよい。本発明ではこれら触媒の中でもコストの観点から、ニッケル-ケイソウ土触媒を使用することが好ましい。触媒の使用量は原料であるC9系石油樹脂に対し、0.1~20重量%程度、好ましくは、0.1~3重量%である。

【0018】水素化反応の条件は、C9系石油樹脂の水素化物(B)の水素化率を所定の範囲内に入るように適宜

に調整すればよい。通常、水素圧力は10～300 kg/cm²程度が好ましく、下限としては30 kg/cm²、上限としては200 kg/cm²がより好ましい。反応温度は150～330℃程度が好ましく、下限としては200℃、上限としては310℃がより好ましい。水素圧力が10 kg/cm²に満たない場合または反応温度が150℃に満たない場合は、水素化が進み難く、水素圧力が300 kg/cm²を超える場合または反応温度が330℃を超える場合には樹脂の分解反応が起こりやすくなり、軟化点の低下や収率の低下する傾向がある。また、反応時間は通常0.5～10時間程度が好ましく、下限としては2時間、上限としては7時間がより好ましい。

【0019】なお、触媒の使用量及び反応時間については、反応形式として回分式を採用した場合について説明したが、反応形式は回分式に限定されるものではなく、反応形式として流通式（固定床式、流動床式等）を採用することもできる。また、当該水素化反応は、C9系石油樹脂を溶解して、または溶剤に溶解した状態で行なうことができる。溶剤としてはシクロヘキサン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、デカリン等があげられる。

【0020】こうして得られた本発明のC9系石油樹脂の水素化物(B)の軟化点は、70～180℃程度が好ましく、下限としては100℃、上限としては160℃がより好ましい。軟化点が180℃を超える場合には、熔融粘度が高くなり、得られる芳香族ビニル系樹脂組成物の熔融流動性を十分に向上し難い。一方、軟化点が80℃未満の場合には、芳香族ビニル系樹脂組成物の剛性等の点で不十分である。また、C9系石油樹脂の水素化物(B)の分子量は特に限定されないが、一般的には数平均分子量500～10000程度のものが好ましい。

【0021】本発明の芳香族ビニル系樹脂組成物は、芳香族ビニル系樹脂(A)およびC9系石油樹脂の水素化物(B)を含有してなるものであり、該C9系石油樹脂の水素化物(B)の使用量は、芳香族ビニル系樹脂

(A)100重量部に対して、通常0.1～30重量部が好ましく、下限としては0.5重量部、上限としては25重量部がより好ましい。C9系石油樹脂の水素化物(B)の添加量が0.1重量部未満では、芳香族ビニル系樹脂組成物の熔融流動性を十分に向上し難く、一方30重量部を超えると、芳香族ビニル系樹脂組成物の剛性等の性能面で好ましくない。

【0022】芳香族ビニル系樹脂(A)に、C9系石油樹脂の水素化物(B)を添加する方法は特に制限されず、たとえば、芳香族ビニル系樹脂(A)とC9系石油樹脂の水素化物(B)を溶解混合する方法の他、芳香族ビニル系樹脂(A)に用いる芳香族ビニル系化合物に、C9系石油樹脂の水素化物(B)を溶解した後に芳香族ビニル系化合物を重合する方法や、芳香族ビニル系樹脂(A)に用いる芳香族ビニル系化合物の重合途中または

重合が終了した後に、C9系石油樹脂の水素化物(B)を溶解または溶媒に溶解して混合する方法等があげられる。また、芳香族ビニル系樹脂(A)とC9系石油樹脂の水素化物(B)を混合し、押出機あるいは成形機等で混練することもできる。

【0023】また、本発明の芳香族ビニル系樹脂組成物には、従来、流動性改質剤として用いられている、ナフサをクラッキングして得られるC9留分をカチオン重合したC9系石油樹脂、ナフサのクラッキングにより得られるC5留分とC9留分を共重合したC5/C9系石油樹脂、クマロン-インデン樹脂、テルペン-スチレン樹脂等、およびこれらの水素化物も本発明の目的を阻害しない範囲で添加することができる。なかでも、C9系石油樹脂の芳香環の80%以上を水素化した水素化物であって、軟化点125～160℃のもの(C)は、芳香族ビニル系樹脂(A)とC9系石油樹脂の水素化物(B)の混練りを容易にできるので好ましい。なお、前記従来より用いられている流動性改質剤は、当該流動性改質剤と本発明のC9系石油樹脂の水素化物(B)の合計重量が、芳香族ビニル系樹脂(A)100重量部に対して、通常、30重量部を超えない範囲で使用する。特に、流動性改質剤と本発明のC9系石油樹脂の水素化物(B)の混合物中に含まれるビニルトルエンを構成単位とする含有量が50重量%以上、インデンを構成単位とする含有量が20重量%以下を満たす範囲とするのが好ましい。

【0024】さらに、本発明の芳香族ビニル系樹脂組成物には上記の成分以外に公知の各種の添加剤、例えばステアリン酸、ベヘニン酸、それらの金属塩(カルシウム、マグネシウム、亜鉛等)、エチレンビスステアリン酸アミド等を添加することもできる。また、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤等を添加できる。また、本発明の目的を阻害しない範囲でスチレン-ブタジエンブロック共重合体等の熱可塑性エラストマーを添加することもできる。

【0025】

【発明の効果】本発明によれば、熔融流動性、強度、剛性に優れ、かつ加熱安定性に優れた特徴をもつ芳香族ビニル系樹脂組成物を提供できる。

【0026】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお各例中の「部」および「%」はいずれも重量基準である。

【0027】製造例1(C9系石油樹脂の水素化物(B)の製造)

ナフサのクラッキングで得られた通常のC9留分(重合性モノマー組成:ビニルトルエン37%、インデン35%、その他28%)を蒸留することにより、高沸点成分を減少させた精製C9留分(重合性モノマー組成:ビニ

ルトルエン58%、インデン9%、その他33%)を、カチオン重合してC9系石油樹脂(軟化点115℃、数平均分子量800)を得た。得られたC9系石油樹脂100部およびニッケル-ケイソウ土触媒(「N-113」、日揮化学(株)製)1.0部をオートクレープに仕込み、水素圧200kg/cm²、反応温度270℃、反応時間5時間の条件下に、水素化反応を行った。反応終了後、得られた樹脂をシクロヘキサン300部に溶解し、ろ過により触媒を除去した。その後、攪拌羽根、還流コンデンサー、温度計、温度調節器及び圧力表示計の取り付けられた1リットル容のセパラブルフラスコにろ液および、酸化防止剤(「イルガノックス1010」、日本チバガイギー(株)製)0.35部を入れ、200℃、20torrまで徐々に昇温・減圧して溶媒を除去し、数値平均分子量840、軟化点115℃、芳香環の水素化率70%のC9系石油樹脂の水素化物(B1)98部を得た。

【0028】製造例2(C9系石油樹脂の水素化物(B)の製造)

製造例1において、C9系石油樹脂として、製造例1と同じ組成の精製C9留分をカチオン重合して得られた軟化点100℃、数平均分子量720のものをを用い、更に水素化条件を表1に示すように変えた他は、製造例1と同様にしてC9系石油樹脂の水素化物(B2)を製造した。

	水素化条件				C9系石油樹脂の水素化物(B)の物性		
	触媒量(%)	温度(℃)	水素圧(kg/cm ²)	時間	軟化点(℃)	数平均分子量	芳香環の水素化率(%)
製造例1	1.0	270	200	5	115	840	70
製造例2	0.8	270	200	5	99	760	73
製造例3	0.8	270	200	5	100	750	75

【0032】実施例1

芳香族ビニル系樹脂(A)として用いるポリスチレン(数平均分子量250000)90重量部に、上記の製造例1で得られたC9系石油樹脂の水素化物(B1)10部をドライブレンドにて攪拌混合した後、2軸の押出し成型機(商品名PLABOR BT-30L、(株)プラスチック工学研究所製)を用いて、200℃の温度下に於いて熔融混合し、ペレタイザーを用いてペレットを調製した。

【0033】実施例2

実施例1において、製造例1で得られたC9系石油樹脂の水素化物(B1)を製造例2で得られたC9系石油樹脂の水素化物(B2)に代えた他は実施例1と同様にしてペレットを調製した。

【0029】製造例3(C9系石油樹脂の水素化物(B)の製造)

製造例1において、C9系石油樹脂として、精製C9留分(重合性モノマー組成:ビニルトルエン55%、インデン15%、その他30%)をカチオン重合して得られた軟化点100℃、数平均分子量700のものをを用いた他は製造例1と同様にしてC9系石油樹脂の水素化物(B3)を製造した。

【0030】製造例1~3の反応条件と、得られた特殊C9系石油樹脂の水素化物(B1)~(B3)の性状を表1に示す。なお、水素圧はいずれの製造例においても200kg/cm²である。また芳香環水素化率はプロトン核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMR)を測定することにより算出した。即ち、原料樹脂であるC9系石油樹脂及び得られたC9系石油樹脂の水素化物(B)の同濃度の重水素置換クロロホルム(CDCl₃)溶液を作成して、¹H-NMRを測定し、7ppm付近に現れる芳香環のH-スペクトル面積より以下の式に基づき算出した。

芳香環水素化率 = {1 - (C9系石油樹脂の水素化物(B)のスペクトル面積 / 原料樹脂であるC9系石油樹脂のスペクトル面積)} × 100 (%)。

また、軟化点はJIS K2531の環球法によった。

【0031】

【表1】

【0034】実施例3

実施例1において、製造例1で得られたC9系石油樹脂の水素化物(B1)を製造例3で得られたC9系石油樹脂の水素化物(B3)に代えた他は実施例1と同様にしてペレットを調製した。

【0035】実施例4

実施例1において、製造例1で得られたC9系石油樹脂の水素化物(B1)の使用量を9部に変え、さらに市販のC9系石油樹脂の水素化物「アルコンP-140」

(重合性モノマー組成(ビニルトルエン量40%、インデン40%、その他20%)、軟化点140℃、数平均分子量1100、芳香環の水素化率95%、荒川化学工業(株)製)1部をドライブレンドした以外は実施例1と同様にしてペレットを調製した。

【0036】比較例 1

実施例 1 において、製造例 1 で得られた C9 系石油樹脂の水素化物 (B1) を、C9 系石油樹脂 (重合性モノマー組成 (ビニルトルエン 55%, インデン 15%, その他 30%), 軟化点 100℃, 数平均分子量 700) に代えた他は実施例 1 と同様にしてペレットを調製した。

【0037】比較例 2

実施例 1 において、製造例 1 で得られた C9 系石油樹脂の水素化物 (B1) を、市販の C9 系石油樹脂である「ネオポリマー 100」(重合性モノマー組成 (ビニルトルエン 40%, インデン 40%, その他 20%), 軟化点 100℃, 数平均分子量 600, 日本石油化学 (株) 製) に代えた他は、実施例 1 と同様にしてペレットを調製した。

【0038】比較例 3

実施例 1 において、製造例 1 で得られた C9 系石油樹脂の水素化物 (B1) を、市販の C9 系石油樹脂の水素化物である「アルコン M-100」(重合性モノマー組成 (ビニルトルエン 40%, インデン 40%, その他 20%), 軟化点 100℃, 数平均分子量 700, 芳香環の水素化率 70%, 荒川化学工業 (株) 製) に代えた他は、実施例 1 と同様にしてペレットを調製した。

【0039】比較例 4

実施例 1 において、製造例 1 で得られた C9 系石油樹脂の水素化物 (B1) を、市販の水素化テルペン樹脂である「クリアロン M-105」(軟化点 105℃, 数平均分子量 810, ヤスハラケミカル (株) 製) に代えた他は、実施例 1 と同様にしてペレットを調製した。

【0040】比較例 5

実施例 1 において、芳香族系炭化水素樹脂の水素化物 (B) として用いた水素化芳香族系炭化水素樹脂 (a) を添加しなかった以外は、実施例 1 と同様にしてペレットを調製した。

【0041】(性能評価) 上記、各実施例及び比較例に於いて、押し出し成型機によって作製された芳香族ビニル系樹脂組成物のペレットを下記 (1) ~ (5) の試験方法によりそれぞれ評価した。結果を表 2 に示す。

【0042】(1) 流動性測定試験 (スパイラルフロー測定)

上記ペレットを射出成型機 (商品名 J S W-J 7 5 E II P、日本製鋼所 (株) 製) を用いて、射出圧力 50 kgf/cm² の一定圧力下で測定 (射出) を行った。使用した金型は、流路幅 10 mm、流路厚 2 mm のアルキメデス型スパイラルフロー測定用金型で、金型温度 4

0℃, 樹脂温度 200℃ に於いて測定を行った。

【0043】(2) 衝撃強度試験 (アイゾット衝撃試験)

上記ペレットを射出成型機 (商品名 J S W-J 7 5 E II P、日本製鋼所 (株) 製) を用いて、J I S K 7 1 1 0 (硬質プラスチックのアイゾット衝撃試験方法) に規定された 2 号 A (幅 6.4 mm) 試験片を作製し、J I S K 7 1 1 0 (硬質プラスチックのアイゾット衝撃試験方法) に規定された試験方法に準じて測定した。

【0044】(3) 引張り強度試験

上記ペレットを射出成型機 (商品名 J S W-J 7 5 E II P、日本製鋼所 (株) 製) を用いて、J I S K 7 1 1 3 (プラスチックの引っ張り試験方法) に規定された 1 号型試験片を作製し、J I S K 7 1 1 3 (プラスチックの引っ張り試験方法) に規定された試験方法に準じて測定した。

【0045】(4) 色調および相溶性試験

上記ペレットを射出成型機 (商品名 J S W-J 7 5 E II P、日本製鋼所 (株) 製) を用いて、(長さ×幅×厚さ) = (50 mm×50 mm×2 mm) の板状の試験片を作製し、色調および透明性を以下の基準で目視にて測定した。

(色調)

○: 無色

△: 淡黄色

×: 黄色~褐色

(相溶性)

○: 透明

△: 部分透明

×: 不透明

【0046】(5) 加熱安定性試験

上記ペレットを射出成型機 (商品名 J S W-J 7 5 E II、日本製鋼所 (株) 製) を用いて、(長さ×幅×厚さ) = (50 mm×50 mm×2 mm) の板状の試験片を作製し、該試験片を循環乾燥機 (商品名 F C-610、アドバンテック社製) 中に 200℃ の条件下で、2 時間放置した。該試験片を循環乾燥機中に放置する前と放置した後の着色の度合いを、色差計 (S Z II-Σ 80、TYPE III、日本電色工業 (株) 製) を用い、J I S Z 8 7 2 2 の 6. 3. 2 II に準じて、刺激値 Y 及び色度座標 x、y を測定した。

【0047】

【表 2】

	ス・イ・メ 測定 (Cm)	アイ・メ 衝撃強度 (KJ/m ²)	引張り 強度 (kg/m ²)	相 溶 性	色 調	加熱安定性			
						放置前		放置後	
						Y値	x y	Y値	x y
実施例 1	17.2	0.82	236	○	○	78.5	0.310 0.316	75.1	0.342 0.351
実施例 2	17.1	0.78	228	○	○	78.7	0.312 0.317	75.4	0.346 0.366
実施例 3	17.4	0.83	217	○	○	77.1	0.314 0.318	74.6	0.340 0.353
実施例 4	17.2	0.85	229	○	○	74.9	0.313 0.320	71.8	0.351 0.368
比較例 1	17.0	0.82	223	○	×	42.8	0.412 0.424	22.9	0.524 0.418
比較例 2	17.3	0.80	221	○	×	37.5	0.461 0.460	18.6	0.527 0.418
比較例 3	17.2	0.79	209	○	△	74.6	0.346 0.362	54.1	0.406 0.413
比較例 4	16.8	0.82	211	○	△	75.2	0.351 0.378	52.7	0.414 0.435
比較例 5	15.3	0.88	225	—	○	82.8	0.310 0.316	79.7	0.328 0.344

【0048】表2より、実施例1～3の芳香族ビニル系樹脂組成物は、特定C9系石油樹脂の水素化物(B)を用いていることから、比較例1～5の芳香族ビニル系樹脂組成物に比べて加熱安定性に優れており、かつ熔融流動性、強度特性等のバランスもよいことが認められる。